

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-231576

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/113

(21)Application number : 10-050134

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1998

(72)Inventor : SANO TAKAYUKI

(54) CARRIER FOR REVERSAL DEVELOPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the novel carrier for reversal development high enough in image density and small in background fog and not causing any problem even in the case of repeating a large number of prints.

SOLUTION: This carrier for reversal development is formed by coating the surfaces of the core particle of the carrier with a coating material containing a magnetic powder and the carrier satisfies the expressions (1) and (2) $B_{0s}-A_{0s} \geq 15 \text{ emu/g}$, (1) $Ad/Bd \geq 50$ (2) where the saturation magnetization of the core particles is A_0 s emu/g, and an average particle diameter of them is $Ad \text{ }\mu\text{m}$, and the saturation magnetization of the above magnetic powder is B_0 s emu/g, and its average particle diameter is $Bd \text{ }\mu\text{m}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-231576

(43)公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/113

識別記号

F I
G 0 3 G 9/10

3 6 1
3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-50134

(22)出願日 平成10年(1998) 2月16日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋 1 丁目 5 番15号

(72)発明者 佐野 隆之

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社
巴川製紙所化成成品事業部内

(54)【発明の名称】 反転現像用キャリア

(57)【要約】

【課題】 画像濃度が十分あり、地カブリが少なく、且つ多数枚プリントしても何等問題のない新規な反転現像用キャリアを提供すること。

【解決手段】 磁性粉が含有されたコート剤をコア材粒子の表面に被覆した反転現像用キャリアであって、前記コア材粒子の飽和磁化を $A \sigma \text{ s e m u } / \text{ g}$ 及び平均粒子径を $A d \mu \text{ m}$ 、前記磁性粉の飽和磁化を $B \sigma \text{ s e m u } / \text{ g}$ 及び平均粒子径を $B d \mu \text{ m}$ とした場合、下記(1)及び(2)式を満足する反転現像用キャリア。

$B \sigma \text{ s} - A \sigma \text{ s} \geq 15 \text{ e m u } / \text{ g} \quad \dots (1)$

$A d / B d \geq 50 \quad \dots (2)$

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性粉が含有されたコート剤をコア材粒子の表面に被覆した反転現像用キャリアであって、前記コア材粒子の飽和磁化を $A\sigma \text{ s emu/g}$ 及び平均粒子径を $Ad \mu \text{ m}$ 、前記磁性粉の飽和磁化を $B\sigma \text{ s emu/g}$ 及び平均粒子径を $Bd \mu \text{ m}$ とした場合、下記 (1) 及び (2) 式を満足することを特徴とする反転現像用キャリア。

【数 1】

$$B\sigma \text{ s} - A\sigma \text{ s} \geq 15 \text{ emu/g} \quad \dots (1)$$

【数 2】

$$Ad/Bd \geq 50 \quad \dots (2)$$

【請求項 2】 $A\sigma \text{ s}$ が $60 \sim 90 \text{ emu/g}$ 、 $B\sigma \text{ s}$ が $80 \sim 100 \text{ emu/g}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の反転現像用キャリア。

【請求項 3】 Ad が $60 \sim 80 \mu \text{ m}$ 、 Bd が $0.1 \sim 2 \mu \text{ m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の反転現像用キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法、静電記録法あるいは静電印刷法等で形成した静電像を現像するのに用いる反転現像用キャリアに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に電子写真用複写機においては、原稿像と同じ像を感光体上に形成する正転現像法が使用されている。しかしながら、近年、原稿像に対して反転した反転画像を感光体上に形成する反転現像法も使用されるようになり、この方法は主にプリンターに採用されている。一般に反転現像法を使用した負極性トナーは次のようにして現像される。まず、メインチャージャーによって感光体表面に負極性の電荷を一様に帯電させ、その感光体表面をレーザー光等を画線状に照射することにより照射部の電荷を除去し、潜像電位を低下させる。このようにして、井戸型ポテンシャルの潜像を形成し、現像機に負極性の現像バイアスを印加することによって露光された井戸型ポテンシャルの潜像部に負極性トナーを現像せしめるものである。このような原理に基づいた反転プリンターでは、感光体上の現像電位を大きくとることが難しいため、画像濃度が出難く、原稿像の非画像部に対応した部分の感光体表面上にトナーが現像し、その結果地カブリの多いプリント画像となってしまうという根本的な問題を有するものであった。特にこの問題は多くの枚数をプリントすると顕著に現れる問題である。

【0003】従来は上記問題を改善するため、トナーと摩擦帯電させるためのキャリアに着目し、キャリアの粒径を小さくしたり高抵抗キャリアを用いる方法が一般的である。この方法によれば、高抵抗キャリアを使用することで非画像部のトナー付着をなくし、更に粒径の小さなキャリアを使用することで現像剤中のトナー濃度を高

くし、画像濃度を高くすることが行われていた。しかしながら、このような従来の方法では転写紙上へキャリアが転写される現象（以下、キャリア現像と称す）が発生しやすくなり、更にトナー濃度が高くなるため、現像機周辺のトナー飛散が発生する等の問題があった。また、飽和磁化値が大きなキャリアを使用することも試みられているが、この場合は画像が荒れて画像品質が劣るという問題を有するものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題に鑑みてなされたものであり、画像濃度が十分あり、地カブリが少なく、且つ多数枚プリントしても何等問題のない新規な反転現像用キャリアを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の概要は、磁性粉が含有されたコート剤をコア材粒子の表面に被覆した反転現像用キャリアであって、前記コア材粒子の飽和磁化を $A\sigma \text{ s emu/g}$ 及び平均粒子径を $Ad \mu \text{ m}$ 、前記磁性粉の飽和磁化を $B\sigma \text{ s emu/g}$ 及び平均粒子径を $Bd \mu \text{ m}$ とした場合、次の式を満足することを特徴とする反転現像用キャリアである。

【数 3】

$$B\sigma \text{ s} - A\sigma \text{ s} \geq 15 \text{ emu/g} \quad \dots (1)$$

【数 4】

$$Ad/Bd \geq 50 \quad \dots (2)$$

【0006】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の反転現像用キャリアは、磁性粉が含有されたコート剤をコア材粒子の表面に被覆していなければならない。コア材粒子としては、フェライト粒子、マグネタイト粒子、鉄粉等が挙げられる。フェライト粒子としては $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合焼結体が本発明に使用される。この場合の Me とは Mn 、 Zn 、 Ni 、 Ba 、 Co 、 Cu 、 Li 、 Mg 、 Cr 、 Ca 、 V 等であり、そのいずれか 1 種又は 2 種以上用いられる。また、マグネタイト粒子としては $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ の混合焼結体を使用される。この場合の Me は上記フェライト粒子の場合と同様である。

【0007】磁性粉としては、前記コア材粒子と同様の組成のものが挙げられる。また、コア材粒子と磁性粉とは、同じ組成のものを組み合わせてもよいし、別の組成のものを組み合わせ使用してもよい。磁性粉を含有させるためのコート剤用の樹脂は、例えばスチレンーアクリル共重合体樹脂、スチレンーブタジエン共重合体樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。磁性粉は、樹脂 100 重量部に対して 40～80 重量部含有させることが好ましく、40 重量未満では磁性粉添加の効果があらわれにくく、またコア材粒子表面に磁性粉を均一に分散させることが困難となりやすい。一方、80 重量部より多い場合はコア材粒子へ

のコート剤の被覆が困難となりやすい。コア材粒子の表面に磁性粉が含有されたコート剤を形成するには、例えば樹脂をトリクロロエチレン、トリクロロメタン、トルエン、メチルエチルケトン等の溶液で希釈させた樹脂溶液中に磁性粉を含有させ、該磁性粉を含有させた樹脂溶液中にコア材粒子を分散浮遊させ、これを 50～70℃の雰囲気中にスプレー乾燥し冷却することにより得ることができる。

【0008】また、コア材粒子表面へのコート剤の被覆量は、下記で述べる磁気特性を満足するように磁性粉の量をコントロールして適宜きめればよいが、例えばコア材粒子表面とコート剤との合計中 0.1～10重量%の量で被覆させることが好ましい。コート剤の被覆量が 0.1重量%より少ない場合は本発明の目的を達成しにくく、10重量%より多い場合ではトナー粒子の摩擦帯電性を阻害する問題が生じやすい。

【0009】本発明の反転現象用キャリアでは、前記コア材粒子の飽和磁化を $A\sigma$ s emu/g 及び平均粒子径を Ad μ m、磁性粉の飽和磁化を $B\sigma$ s emu/g 及び平均粒子径を Bd μ m とした場合、次の式を満足してい

なければならぬ。

$$B\sigma s - A\sigma s \geq 15 \text{ emu/g} \quad \dots (1)$$

【数 6】

$$Ad/Bd \geq 50 \quad \dots (2)$$

飽和磁化の測定は、外部磁化 14000エルステッドにおける飽和磁化を測定したものであり、東英工業社製の商品名：VSMP-1S によって測定することができる。また、平均粒子径はレーザー回折式粒度分析計（日機装社製 商品名：マイクロトラック）を用いて測定することができる。 $B\sigma s - A\sigma s$ が 15 emu/g より小さい場合は、トナー粒子への摩擦帯電性が悪いために、短時間のうちにトナー粒子に十分な摩擦帯電量を与えることができず、摩擦帯電量が低いトナー粒子が生じるため多数枚プリント後に画像濃度が低く、地カブリが多い画像となる。また、 Ad/Bd が 50 より小さい場合は、スリーブ表面上の磁気ブラシの穂が乱雑となり穂が均一でないため画像が荒れて良好な細線再現性が得られず画像品質が劣るという問題を有する。コア材粒子の飽和磁化 $A\sigma s$ は 60～90 emu/g、磁性粉の飽和磁化 $B\sigma s$ は 80～100 emu/g が好ましく、飽和磁化 $A\sigma s$ が 60 emu/g より低い、又は飽和磁化 $B\sigma s$ が 80 emu/g より低い場合は転写紙表面上へのキャリア現象が生じやすく、飽和磁化 $A\sigma s$ が 90 emu/g より高い、又は飽和磁化 $B\sigma s$ が 100 emu/g より高い場合は画像が荒れて画像品質が悪くなりやすい。

【0010】コア材粒子及び磁性粉の飽和磁化を前記の関係に満足させる手段としては、フェライト粒子やマグネタイト粒子の場合は組成、焼成温度、焼成雰囲気（酸

素量）等の条件を適宜組み合わせることにより調製することができる。例えば、フェライト粒子の場合は、 Fe_2O_3 のモル比が多くなると、飽和磁化が高くなりやすく、焼成温度が高い場合は飽和磁化も高くなりやすい。また焼成時において酸素量が多い雰囲気下において焼成した場合は飽和磁化が低くなりやすいので、このような組成比や製造条件等により飽和磁化をコントロールすることが可能である。

【0011】また、コア材粒子の平均粒子径 Ad は 60～80 μ m、磁性粉の平均粒子径 Bd は 0.1～2 μ m が好ましく、平均粒子径 Ad が 60 μ m より小さいか、又は平均粒子径 Bd が 0.1 μ m より小さい場合は転写紙表面上へのキャリア現象が生じやすく、平均粒子径 Ad が 80 μ m より大きい、又は平均粒子径 Bd が 2 μ m より大きい場合は画像が荒れて画像品質が悪くなりやすい。

【0012】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づき本発明を説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の部とは重量部を示す。

<実施例 1> トリクロロメタン 200 部、シリコン樹脂 10 部及びマグネタイトからなる磁性粉（飽和磁化（ $B\sigma s$ ）：90 emu/g、平均粒子径（ Bd ）：1.2 μ m）4 部を磁性ボールミルに入れ 30 分間回転させ磁性粉を含有させた樹脂溶液を得た。次に上記樹脂溶液 100 部を流動造粒乾燥機に入れ、これに更にトリクロロエチレンを 300 部添加した後、フェライトからなるコア材粒子（飽和磁化（ $A\sigma s$ ）：74 emu/g、平均粒子径（ Ad ）：60 μ m）を入れ、流動層でコア材粒子を樹脂溶液に混合した後、スプレー乾燥することにより本発明の反転現象用キャリアを得た。なお、この反転現象用キャリアは、 $B\sigma s - A\sigma s$ は 16 emu/g で Ad/Bd は 50 である。

【0013】<実施例 2> トリクロロメタン 200 部、シリコン樹脂 10 部及びマグネタイトからなる磁性粉（飽和磁化（ $B\sigma s$ ）：98 emu/g、平均粒子径（ Bd ）：1 μ m）4 部を磁性ボールミルに入れ 30 分間回転させ磁性粉を含有させた樹脂溶液を得た。次に上記樹脂溶液 100 部を流動造粒乾燥機に入れ、これに更にトリクロロエチレンを 300 部添加した後、マグネタイトからなるコア材粒子（飽和磁化（ $A\sigma s$ ）：80 emu/g、平均粒子径（ Ad ）：70 μ m）を入れ、流動層でコア材粒子を樹脂溶液に混合した後、スプレー乾燥することにより本発明の反転現象用キャリアを得た。なお、この反転現象用キャリアは、 $B\sigma s - A\sigma s$ は 18 emu/g で Ad/Bd は 70 である。

【0014】<実施例 3> トリクロロメタン 200 部、シリコン樹脂 10 部及びマグネタイトからなる磁性粉（飽和磁化（ $B\sigma s$ ）：98 emu/g、平均粒子径（ Bd ）：1.2 μ m）4 部を磁性ボールミルに入れ 3

0分間回転させ磁性粉を含有させた樹脂溶液を得た。次に上記樹脂溶液100部を流動造粒乾燥機に入れ、これに更にトリクロルエチレンを300部添加した後、マグネタイトからなるコア材粒子(飽和磁化($A\sigma_s$): 62emu/g 、平均粒子径(A_d): $60\mu\text{m}$)を入れ、流動層でコア材粒子を樹脂溶液に混合した後、スプレー乾燥することにより本発明の反転現像用キャリアを得た。なお、この反転現像用キャリアは、 $B\sigma_s - A\sigma_s$ は 36emu/g で A_d/B_d は50である。

【0015】<比較例1>トリクロルメタン200部、シリコーン樹脂10部及びマグネタイトからなる磁性粉(飽和磁化($B\sigma_s$): 90emu/g 、平均粒子径(B_d): $1.5\mu\text{m}$)4部を磁性ボールミルに入れ30分間回転させ磁性粉を含有させた樹脂溶液を得た。次に上記樹脂溶液100部を流動造粒乾燥機に入れ、これに更にトリクロルエチレンを300部添加した後、マグネタイトからなるコア材粒子(飽和磁化($A\sigma_s$): 72emu/g 、平均粒子径(A_d): $60\mu\text{m}$)を入れ、流動層でコア材粒子を樹脂溶液に混合した後、スプレー乾燥することにより比較用の反転現像用キャリアを得た。なお、この反転現像用キャリアは、 $B\sigma_s - A\sigma_s$ は 18emu/g で A_d/B_d は40である。

【0016】<比較例2>トリクロルメタン200部、シリコーン樹脂10部及びマグネタイトからなる磁性粉(飽和磁化($B\sigma_s$): 82emu/g 、平均粒子径

* スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂	80部
(三洋化成工業社製 商品名: ST-305)	
カーボンブラック	14部
(三菱化学社製 商品名: MA-100)	
含金属染料	2部
(オリエント化学社製 商品名: ポントロンS-34)	
ポリプロピレンワックス	4部
(三洋化成工業社製 製品名: ビスコール550P)	

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、加圧ニーダーで 120°C で熱熔融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級し、分級品100重量部に対し疎水性シリカ(日本アエロジル社製 商品名: R-972)1重量部をヘンシェルミキサーで混合して体積平均径が $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。

【0019】次に前記各実施例及び比較例のキャリア100重量部とトナー6重量部とを混合して現像剤を作製した。そして、これらの現像剤を反転現像法を用いた市販のプリンター(松下電器社製 商品名: パピルス PD-3018)に設置し50000枚までの連続プリントを行った。表1に初期及び50000枚後のトナーの摩擦帯電量、画像濃度、地カブリ及び感光体上の地カブリの結果を示した。ここで、摩擦帯電量は東芝ケミカル社製のブローオフ帯電量測定装置を使用し、画像濃度はベタ画像部をマクベス反射濃度計RD-914で測定し、地カブリは日本電色工業社製の測色色差計MODEL Z1

* (B_d): $1.3\mu\text{m}$)4部を磁性ボールミルに入れ30分間回転させ磁性粉を含有させた樹脂溶液を得た。次に上記樹脂溶液100部を流動造粒乾燥機に入れ、これに更にトリクロルエチレンを300部添加した後、フェライトからなるコア材粒子(飽和磁化($A\sigma_s$): 68emu/g 、平均粒子径(A_d): $70\mu\text{m}$)を入れ、流動層でコア材粒子を樹脂溶液に混合した後、スプレー乾燥することにより比較用の反転現像用キャリアを得た。なお、この反転現像用キャリアは、 $B\sigma_s - A\sigma_s$ は 14emu/g で A_d/B_d は53.8である。

【0017】<比較例3>トリクロルメタン200部、シリコーン樹脂10部及びマグネタイトからなる磁性粉(飽和磁化($B\sigma_s$): 90emu/g 、平均粒子径(B_d): $1.5\mu\text{m}$)4部を磁性ボールミルに入れ30分間回転させ磁性粉を含有させた樹脂溶液を得た。次に上記樹脂溶液100部を流動造粒乾燥機に入れ、これに更にトリクロルエチレンを300部添加した後、フェライトからなるコア材粒子(飽和磁化($A\sigma_s$): 78emu/g 、平均粒子径(A_d): $60\mu\text{m}$)を入れ、流動層でコア材粒子を樹脂溶液に混合した後、スプレー乾燥することにより比較用の反転現像用キャリアを得た。なお、この反転現像用キャリアは、 $B\sigma_s - A\sigma_s$ は 12emu/g で A_d/B_d は40である。

【0018】次に下記組成によりトナーを作製した。

001DPでプリント前後の非画像部を測定し、前後の測定値の差を値とした。感光体上の地カブリは、転写紙に転写されないで感光体上に残存した非画像部上のトナーを透明なテープに貼着し、該テープを白紙に貼りつけて透明テープ面から上記マクベス反射濃度計でテープ上のトナーの濃度を測定した値である。また、表1中のキャリア現像とは50000枚プリント後の転写紙表面上にキャリアが転写されているか否かを目視にて判別し、キャリアが画像表面上に転写されていないものを○、転写されているものを×とした。また、画質とは電子写真学会のテストチャートN01-Tをプリントし、50000枚プリント後の画像上の細線0.1mmラインが再現されているか、又は黒ベタ画像にムラがあるか否かを目視にて判別し、細線が途切れていない、且つ黒ベタ画像にムラがないものを○、細線が途切れているか、又は黒ベタ画像にムラがあるものを×とした。

【0020】

【表1】

	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		画像濃度		地カブリ		感光体上の地カブリ		キャリア現像	画質
	初期	50000枚後	初期	50000枚後	初期	50000枚後	初期	50000枚後		
実施例1	-32.1	-33.6	1.42	1.40	0.72	0.65	0.02	0.03	○	○
実施例2	-28.7	-27.5	1.44	1.42	0.69	0.74	0.01	0.02	○	○
実施例3	-30.4	-31.0	1.40	1.41	0.66	0.70	0.02	0.01	○	○
比較例1	-27.5	-41.2	1.45	1.30	0.72	0.84	0.02	0.02	×	×
比較例2	-26.8	-24.2	1.44	1.43	0.98	1.20	0.04	0.04	○	×
比較例3	-28.8	-35.4	1.40	1.35	0.99	1.15	0.04	0.05	×	×

【0021】表1の結果から明かなように実施例における本発明の反転現像用キャリアを用いた現像剤では、初期と50000枚後の摩擦帯電量がほとんど変化なく安定しており、その結果画像濃度は1.4以上であって、地カブリも0.72以下及び感光体上の地カブリも0.03以下という実用上問題ない範囲で50000枚後までプリントできることが確認された。また、キャリア現像及び画質も問題がなかった。これに対し、比較例1では50000枚後の摩擦帯電量が初期に比べて高いために画像濃度が低く、地カブリが多く実用上問題が生じて、キャリア現像及び画質も問題があることが確認された。また、比較例2ではキャリアの摩擦帯電量が低下し、低帯電性トナー粒子が蓄積されることで50000

枚後では地カブリが多く実用上問題が生じ画質も問題があることが確認された。また、比較例3では50000枚後の摩擦帯電量が初期に比べて高いために画像濃度が低く、地カブリが多く実用上問題が生じて、キャリア現像及び画質も問題があることが確認された。

【0022】

【発明の効果】本発明の反転現像用キャリアは、感光体上の現像電位を大きくとることができない反転現像法を用いた現像システムにおいて、多数枚プリントしてもトナーの摩擦帯電量が安定しており十分な画像濃度を得ることができ、地カブリや感光体上の地カブリ等を実用上問題のない範囲で維持しながら長期間プリントすることができる。